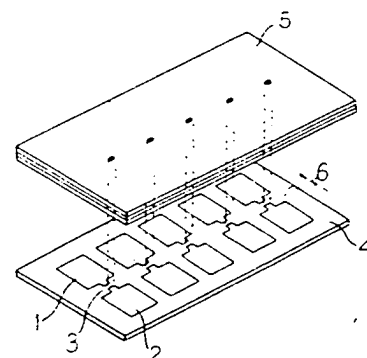


54) MANUFACTURE OF SURFACE CONDUCTING TYPE ELECTRON
EMITTING ELEMENT

(11) 4-65050 (A) (43) 2.3.1992 (19) JP
(21) Appl. No. 2-174407 (22) 3.7.1990
(71) CANON INC (72) HISAMI IWATA
(51) Int. Cl.³ H01J9 02

PURPOSE: To form a fine particle film with uniform thickness by making the resistance of the metal fine particle film at least 10 times of the resistance of a final metal fine particle film obtained by applying an organometal compound solution containing an optional content of an organometal to this metal fine particle film and firing it.

CONSTITUTION: A metal fine particle film is put in an electron emitting part 3. In this case, wettability between a solution and the surface of a substrate 4 is improved by coating the surface of the substrate 4 with the metal fine particles. At that time, the metal fine particle film formed on the surface is extremely thin and its conductivity is also extremely small, so that the film has infinite resistance as a device's resistance or resistance as high as about at least 10 times of the device's resistance of the finally obtained fine particle film. Consequently, even if the thickness of the fine particle film is uneven, it does not directly affect on unevenness of the resistance of the finally obtained device. As a result, an organometal solution is applied to the substrate 4 uniformly and a metal fine particle film with uniform thickness and uniform film quality is obtained.



BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-65050

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月2日

H 01 J 9/02

A

6722-5C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 表面伝導形電子放出素子の製造方法

⑰ 特 願 平2-174407

⑱ 出 願 平2(1990)7月3日

⑲ 発 明 者	岩 井	久 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	金 子	哲 也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 発 明 者	野 村	一 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑳ 出 願 人	キャノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

表面伝導形電子放出素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 電極ギャップを隔てて位置する一対の電極と該電極ギャップに金属微粒子膜が配置された電子放出部を有する表面伝導形電子放出素子において、該金属微粒子膜の抵抗値が、該金属微粒子膜上に任意の有機金属含有量の有機金属化合物溶液を塗布・焼成することによって得られる金属微粒子膜の最終的な抵抗値の10倍以上であることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方法。

2. 有機金属がPd有機金属、またはAu有機金属、またはAg有機金属、またはRu有機金属であることを特徴とする請求項1記載の表面伝導形電子放出素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は表面伝導形電子放出素子の製造方法に関するものであり、特に電子放出部に形成する金属微粒子膜に関するものである。

[従来の技術]

電極ギャップを隔てて位置する一対の電極を有する表面伝導形電子放出素子の素子構成は第2図に示す通りである。同第2図において、4は石英から成る基板であり、1、2は4上に形成された電極、6は電極ギャップ、3は電子放出部を示す。従来、この電子放出素子においては、基板4上に有機金属化合物溶液(奥野製薬工業製キャタペーストCCP)をスピンコータを用いて回転塗布し、焼成を行うことにより、電極ギャップ6間の電子放出部3に微粒子膜を形成し、電極ギャップ6間に所望の抵抗値、すなわち素子抵抗値を得ていた。この微粒子膜を光学顕微鏡で観察すると透過光量が異なる場所があり、膜厚のバラツキが見られた。また、この素子抵抗は後述実施例で用いる電極ギャップ6の大きさと電極幅において、同一基板内の複数の素子間で $2.5k\Omega \pm 2k\Omega$

と広い範囲にわたっており、電極1と電極2の間に電圧を印加することにより、この微粒子膜を局部的に破壊・変形、もしくは変質せしめ、電気的に高抵抗な状態の電子放出部3を形成した。これにより、電子放出機能を得た表面伝導形電子放出素子から電子放出させることができる。このとき、表面伝導形電子放出素子から数mm程度離れた空間上に蛍光体基板5を配置して1kVの電圧を印加した場合、観測された同一基板内の複数の素子間のエミッション電流値は $I_e = 1.5 \mu A \pm 1 \mu A$ とばらつきを生じた。

また、第3図は前述の電子放出素子を多数個並べた画像形成装置を示すものである。7は電極配線、8は素子電極、3は電子放出部、10はグリッド電極、11は電子通過孔、12は画像形成板、13は蛍光体で電子が衝突することにより発光する。14は蛍光体の輝点である。

本画像形成装置は2つの電極配線7の間に素子を並列に並べた線状電子源とグリッド電極10でXYマトリクス駆動を行い、画像形成板12上の

4. 画像形成装置の蛍光体の各輝点14の光放出量がばらつくため、表示にちらつきを生じる。

上記問題点は電子放出素子としてのみならず画像形成装置としても致命的なものである。

[課題を解決するための手段]

前記問題点を解決するために本発明では、電極ギャップ6を隔てて位置する一対の電極1、2と該電極ギャップ6に金属微粒子膜が配置された電子放出部3を有する表面伝導形電子放出素子において、該金属微粒子膜の抵抗値が、該金属微粒子膜上に任意の有機金属含有量の有機金属化合物溶液を塗布・焼成することによって得られる金属微粒子膜の最終的な抵抗値の10倍以上であることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方法を提供するものであり、さらには有機金属がPd有機金属、またはAu有機金属、またはAg有機金属、またはRu有機金属であることを特徴とする表面伝導形電子放出素子の製造方法を提供するものである。

蛍光体13に電子を衝突させることにより、画像形成を行う装置である。この装置において用いられる表面伝導形電子放出素子のエミッション電流値は上述のように素子間でバラツキが生じることは言うまでもない。

[発明が解決しようとする課題]

以上のように最初から所望の素子抵抗値となる有機金属化合物溶液を塗布し、焼成するという方法では金属微粒子の均一な膜は得られなかった。このために次のような問題が生じていた。

1. 電子放出部3に微粒子膜を有する表面伝導形電子放出素子の素子抵抗は同一基板内の複数素子間でバラツキを生じ、他基板素子間でも同様のバラツキを生じる。
2. 電極ギャップ6間に電圧を印加して電子放出をさせた場合、エミッション電流値が同一基板内の複数素子間でバラツキを生じる。
3. 画像形成装置においては、各素子からのエミッション電流値がばらつくため、蛍光体13の輝度ムラが生じる。

以下、さらに詳しく本発明を説明すると、本発明の表面伝導形電子放出素子は従来と同様、第2図に示すように基板4上に形成されるもので、この基板4としてはガラス、石英等の絶縁材料が用いられる。この上に形成される電極1、2は真空堆積法等で形成され、電極材料としてはNi、Al、Cu、Au、Pt、Ag等の金属や SnO_2 、 In_2O_3 、ITO等の金属酸化物等を用いることができる。電極ギャップ6は0.1～100 μm であれば良い。

また、本発明は第4図に示されるようなものでも良く、基板4上に設けられた段差形成層18の段差部上下端に一対の電極1、2の各端部が位置し、該電極1、2が該段差部をはさんで対向して電極ギャップ6を有しており、該電極ギャップ6である段差部側端面に電子放出部3を形成してなり、電極1、2間に電圧を印加することにより、電子放出部3から電子放出するという電子放出素子の構造においても同様な効果を得ることができ

る。

上記段差形成層18としては、一般に絶縁材料を用いる。例えば、 SiO_2 、 MgO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 等及びこれらの積層物もしくはこれらの混合物でも良い。電極ギャップ6は、段差形成層18の厚みと電極1、2の厚みによって決定されるが、数10Å～数μmが良い。その他の構成部材は、前述したものと同様な材料、構成を用いることができる。

また、電子放出部3に形成する金属微粒子膜の材料としてはAu、Ag、Ru、Pd等の金属の微粒子を用いることができる。この微粒子は、得ようとする金属の有機金属化合物溶液を例えばディッピングやスピンコート等で基板4に塗布した後、焼成することによって得られる。

なお、1回目に電子放出部に形成する金属微粒子膜を得る方法としては、上記ディッピングやスピンコート以外に金属材料の真空堆積法を用いることもできる。

このようにして電子放出部3を形成することが

できる。

[作用]

本発明によれば、上述した有機金属溶液が基板4上に均一に塗布できるため、均一な膜厚と膜質の金属微粒子膜を得ることができる。

すなわち、初めに電子放出部3に金属微粒子膜を配置する。この際、金属微粒子で基板4表面を覆うことによって基板4表面への溶液のぬれ性を向上させることができる。

但し、この際基板4の表面材質や表面形状により金属微粒子膜の膜厚分布が大きく発生する。しかし、この表面に形成された金属微粒子膜は、膜厚が非常に薄く、導電性も非常に小さいため、素子の抵抗としては無限大か、あるいは最終的に得る微粒子膜の素子抵抗の10倍程度以上の高抵抗しか示さない。従ってたとえ基板4も表面の材質や形状によって微粒子膜の膜厚にバラツキが生じていても、最終的に得る素子抵抗のバラツキには直接影響を与えない。

ここで初めに配置した金属微粒子膜の膜厚ムラ

があったとしても、基板4は金属微粒子が覆った表面であるため、以降の有機金属化合物溶液の塗布に対するヌレ性が非常に良好になる。従って2回目以降の有機金属化合物溶液の塗布においては、有機金属の含有率に関わらず、均一なヌレ性で基板4へ塗布され、膜厚や膜質の均一な金属微粒子膜を得ることができる。

以後2回目以降の有機金属化合物溶液の塗布・焼成を行い、最終的に所望の素子抵抗値になるように金属微粒子膜を均一に形成することができる。

2回目以降、所望の素子抵抗を得るために有機金属濃度の高い溶液を1度塗布しても良いし、また、濃度の低い溶液を多数回塗布しても良く、特に有機金属の濃度・回転塗布の回数に制限はない。

[実施例]

実施例1

第1図は本実施例を説明する概略的説明図である。

最初に、十分脱脂、洗浄を行った1inch×1.5inch角の石英基板4上に、通常よく用いられるフォトリソグラフィ技術と真空成膜技術により一对の電極1、2を5素子形成した。

電極ギャップ6は2μm、電極幅は300μmである。

電極材料は、膜厚50ÅのCrを下引きとした膜厚950ÅのNiであり、真空堆積法により成膜を行った。

この基板4上に有機パラジウム化合物を含む有機溶媒（奥野製薬工業製キャタベーストCCP、Pd含有量2.2g±0.5g/ℓ；以下A液と略す）をスピンコータを用いて回転塗布し、300℃-13分間の焼成を行った。この後、該A液よりも有機Pd化合物の含有量の多い有機溶媒（奥野製薬工業製キャタベーストCCP、Pd含有量22g±5g/ℓ；以下B液と略す）をスピンコータで回転塗布し、300℃-13分間の焼成を行った。

こうして得られた素子の素子抵抗をテスターで

測定したところ、 $2.5\text{ k}\Omega \pm 0.5\text{ k}\Omega$ となり、従来の方法と比べて素子抵抗値のバラツキが小さくなった。

また、この素子の電子放出特性を調べるため素子を真空容器中に入れ、電極1、2間に14Vの電圧を印加し、更に、素子から5mm沿直上に1kVの電圧を印加した蛍光体基板5を設置して放出電流の測定を行った。

その結果、上記条件のもとでのエミッション電流 I_e は $I_e = 2.0\text{ }\mu\text{A} \pm 0.5\text{ }\mu\text{A}$ となった。素子抵抗値と同様、従来の方法と比べてバラツキが小さくなったことがわかる。以上説明したように本発明は同一基板および他基板の複数の表面伝導形電子放出素子について素子抵抗および特性のバラツキの小さい素子を提供することができる。

実施例2

電極ギャップ6に SiO_2 薄膜を応用したたて型構造の素子を作製した。

第4図は本実施例を説明する為の概略的説明図

たところ、抵抗値 $R = 1.5\text{ k}\Omega \pm 0.5\text{ k}\Omega$ 、エミッション電流 $I_e = 3.0 \pm 0.5\text{ }\mu\text{A}$ とバラツキが小さくなった。

実施例3

実施例1と同様に十分脱脂洗浄を行った石英基板4上に通常よく用いられるフォトリソグラフィ技術と真空成膜技術により電極ギャップ6が $2\text{ }\mu\text{m}$ 、電極幅 $300\text{ }\mu\text{m}$ の一对の電極1、2を5素子形成した。電極材料は下引きとしてのCr(膜厚 $50\text{ }\text{\AA}$)、電極はNi(膜厚 $950\text{ }\text{\AA}$)とした。

この基板4上に上述したA液をスピンコータを用いて回転塗布し、 300°C - 13分間の焼成を行った。この後、同様にして、さらにA液の塗布、焼成を2回行った。

このようにして作成した素子について前述実施例1と同様の実験を行ったところ、抵抗値、エミッション電流とも同様にそろった値を示した。

また、実施例2と同様の素子(第4図)についても実施例2と同様にそろった値を示した。

である。第5図はその電子放出部3を説明する為の概略的断面図である。

石英の基板4上に段差形成層18として、 SiO_2 の液体コーティング材(東京応化工業社製OCD)を塗布、乾燥し、厚み $3000\text{ }\text{\AA}$ の SiO_2 層を作成した。次に、電子放出部3の平面形状となるように、段差形成層18をHFエッチング液によりパターンエッチし、段差部を設けた。さらに、該段差部上へ、マスク真空蒸着法により、Niを厚み $500\text{ }\text{\AA}$ 成膜し、電極1、2を実施例1と同様の形状に形成した。この時、電極ギャップ6部分には、成膜時のステップカバレッジを悪くして、Niが堆積しないようにした。その後、前述実施例と同様にして、微粒子を形成して、電極ギャップ6に電子放出部3を配置した。

この後、実施例1と同様に本素子の電極ギャップ6部にPd微粒子膜を形成し、素子を完成した。

この素子について前述実施例同様の実験を行っ

実施例4

実施例1と同様に、十分脱脂洗浄を行った石英基板4上に通常よく用いられるフォトリソグラフィ技術と真空成膜技術により電極ギャップ6が $2\text{ }\mu\text{m}$ 、電極幅 $300\text{ }\mu\text{m}$ の一对の電極1、2を5素子形成した。電極材料は下引きとしてのCr(膜厚 $50\text{ }\text{\AA}$)、電極はNi(膜厚 $950\text{ }\text{\AA}$)とした。

この基板4を、初めに上述のA液に浸し、毎秒5mmの速度で引きあげてディッピングコートを行い、 300°C - 13分の焼成を行った。この後、A液よりも有機Pd化合物の含有量の多いB液に浸し、同様にしてディッピングを行い、 300°C - 13分間の焼成を行った。

このようにして作成した素子について前述実施例1と同様の実験を行ったところ、抵抗値、エミッション電流とも同様にそろった値を示した。

また、実施例2と同様の素子(第4図)および、実施例3と同様の塗布方法についても他の実施例と同様にそろった値を示した。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明は一对の相対向する電極と該電極間に設けられた金属微粒子膜からなる表面伝導形電子放出素子において、次のような効果がある。

1. 該微粒子膜を均一な厚さで形成することができる。
2. 素子を直線上にマルチに配置することにより、一様な線状電子源を得るのに効果がある。
3. 特性のそろった素子ができるため、一定の規格にあった素子が多数得られ、画像形成装置として大面積化が容易になる。

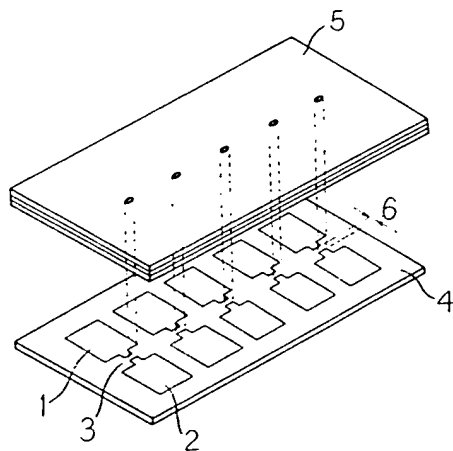
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の特徴を示す説明図、第2図は実施例1で作製した素子の平面図、第3図は第2図の素子をマルチに直線上に配置した図、第4図は実施例2で作製した素子の平面図、第5図は実施例2で作製した素子の断面図である。

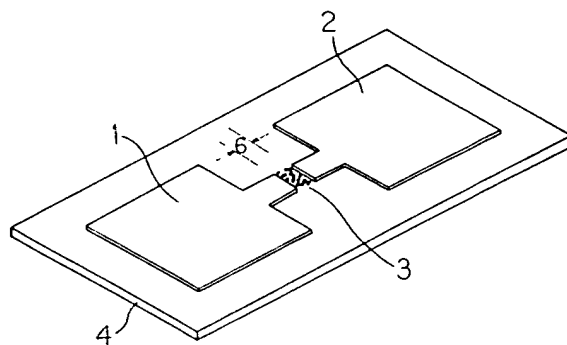
- | | |
|-----------|-----------|
| 1, 2 : 電極 | 3 : 電子放出部 |
| 4 : 基板 | 5 : 蛍光体基板 |

- | | |
|------------|-------------|
| 6 : 電極ギャップ | 7 : 配線電極 |
| 8 : 素子電極 | 10 : グリッド電極 |
| 11 : 電子通過孔 | 12 : 画像形成板 |
| 13 : 蛍光体 | 14 : 蛍光体の輝点 |
| 18 : 段差形成層 | |

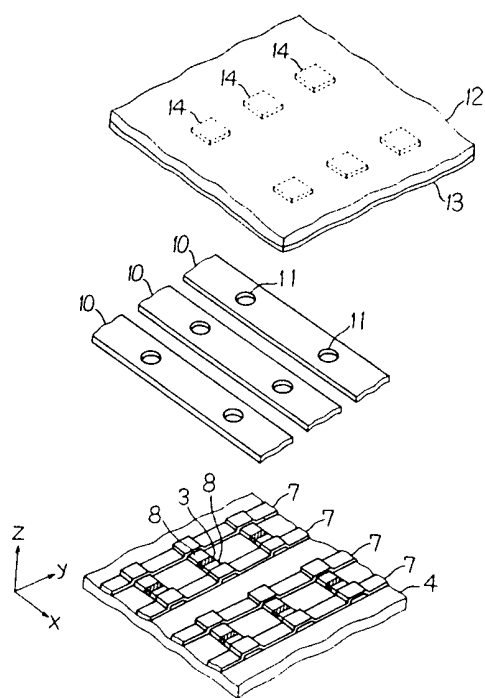
出願人	キヤノン株式会社
代理人	豊田 善雄
〃	渡辺 敬介



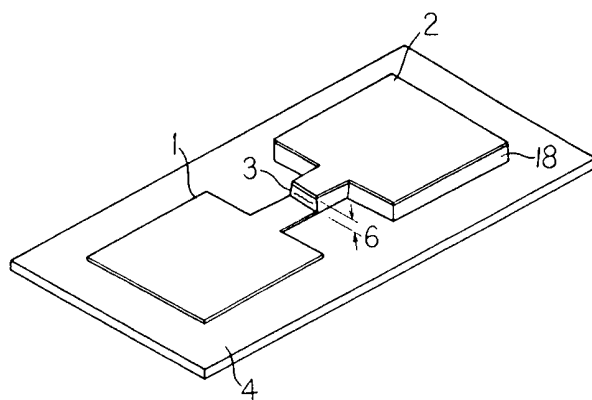
第1図



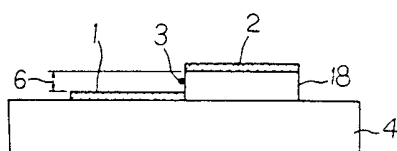
第2図



第3図



第4図



第5図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)